

PCT/JP 2004/013758

15.10.2004

日 本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日 2 0 0 3 年 9 月 2 2 日
Date of Application:

出 願 番 号 特 願 2 0 0 3 - 3 6 8 1 1 7
Application Number:
[ST. 10/C]: [J P 2 0 0 3 - 3 6 8 1 1 7]

REC'D 04 NOV 2004

WIPO PCT

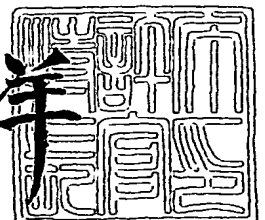
出 願 人 中本パックス株式会社
Applicant(s):

PRIORITY DOCUMENT
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH
RULE 17.1(a) OR (b)

2 0 0 4 年 1 0 月 1 2 日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

小 川 洋



【書類名】 特許願
【整理番号】 NP03-11
【提出日】 平成15年 9月22日
【あて先】 特許庁長官 殿
【発明者】
 【住所又は居所】 神奈川県横浜市港南区野庭町 6 3 4 番地 4 - 4 4 2 号
 【氏名】 藤巻 隆
【発明者】
 【住所又は居所】 東京都大田区大森北 5 丁目 1 6 - 1 アゼル 1, 4 1 0 号
 【氏名】 小林 幸雄
【発明者】
 【住所又は居所】 東京都三鷹市下連雀 6 - 1 4 - 6 - 3 4
 【氏名】 有田 正信
【発明者】
 【住所又は居所】 大阪府大阪市天王寺区空掘町 2 番 8 号 中本パックス株式会社内
 【氏名】 中本 高志
【特許出願人】
 【識別番号】 594146180
 【住所又は居所】 大阪府大阪市天王寺区空掘町 2 番 8 号
 【氏名又は名称】 中本パックス株式会社
 【代表者】 中本 高志
【提出物件の目録】
 【物件名】 特許請求の範囲 1
 【物件名】 明細書 1
 【物件名】 図面
 【物件名】 要約書 1

【あて先】
【発明の名称】 ポリエチレンテレフタレート系ポリエステルの溶断シール性フィルム
 の製造方法
【請求項の数】 9

【書類名】特許請求の範囲

【請求項1】

A成分: (1) メルトフローレート(JIS法: 280℃、荷重2.16Kg)が45～130g/10分のポリエチレンテレフタレート系ポリエステルa: 100重量部、(2) 結合剤として分子内に2個のエポキシ基を含有する化合物b対分子内に3個以上のエポキシ基を含有する化合物cの重量比が95～40対5～60の混合物d: 0.1～2重量部、(3) 触媒として有機酸の金属塩g: 0.05～1重量部から構成される混合物を、その融点以上の温度で熔融させるとともに真空下に脱気脱水しながら反応押出法で均一反応させることによってメルトフローレート20g/10分以下の高重合体ペレットとし、それをダブルバブル方式チューブラー法で延伸フィルムを成形することを特徴とするポリエチレンテレフタレート系ポリエステルの溶断シール性フィルムの製造方法。

【請求項2】

A成分: (1) メルトフローレート(JIS法: 280℃、荷重2.16Kg)が45～130g/10分のポリエチレンテレフタレート系ポリエステルa: 100重量部、(2) 結合剤として分子内に2個のエポキシ基を含有する化合物b対分子内に3個以上のエポキシ基を含有する化合物cの重量比が95～40対5～60の混合物d: 0.1～2重量部、(3) 触媒として有機酸の金属塩g: 0.05～1重量部から構成される混合物を、その融点以上の温度で熔融させるとともに真空下に脱気脱水しながら反応押出法で均一反応させることによってメルトフローレート20g/10分以下の高重合体ペレットとし、その90～10重量部とB成分: 固有粘度0.60～0.80dl/gのポリエチレンテレフタレート10～90重量部なる組成物を二軸延伸法で延伸フィルムを成形することを特徴とするポリエチレンテレフタレート系ポリエステルの溶断シール性フィルムの製造方法。

【請求項3】

請求項1～2のいずれか1項に記載される方法により製造される該フィルムの溶断シール強度が500以上g/15mm巾であることを特徴とするポリエチレンテレフタレート系ポリエステルの溶断シールフィルムの製造方法。

【請求項4】

請求項1～2のいずれか1項に記載される方法により製造される該フィルムの熱収縮率が130℃で30%以上であることを特徴とするポリエチレンテレフタレート系ポリエステルの溶断シール性熱収縮フィルムの製造方法。

【請求項5】

ポリエチレンテレフタレート系ポリエステルaが、固有粘度0.60～0.80dl/gのポリエチレンテレフタレート、ポリエチレンテレフタレート系芳香族ポリエステル形成品再循環物からなる群から選ばれる少なくとも1種以上を含有することを特徴とする請求項1～2のいずれか1項に記載されるポリエチレンテレフタレート系ポリエステルの溶断シール性フィルムの製造方法。

【請求項6】

結合剤として分子内に2個のエポキシ基を含有する化合物bが、脂肪族系のエチレングリコール・ジグリシジルエーテル、ポリエチレングリコール・ジグリシジルエーテル、ヘキサメチレン・ジグリシジルエーテル、脂環式系水素化ビスフェノールA・ジグリシジルエーテルおよび芳香族系ビスフェノールA・ジグリシジルエーテルからなる群から選ばれる少なくとも1種以上を含有することを特徴とする請求項1～2のいずれか1項に記載されるポリエチレンテレフタレート系ポリエステルの溶断シール性フィルムの製造方法。

【請求項7】

結合剤として分子内に3個以上のエポキシ基を含有する化合物cが、脂肪族系のトリメチロールプロパン・トリグリシジルエーテル、グリセリン・トリグリシジルエーテル、エポキシ化大豆油、エポキシ化亜麻仁油、ヘテロ環式トリグリシジルイソシアヌレートおよび芳香族系フェノールノボラック型エポキシ樹脂、クレゾールノボラック型エポキシ樹脂からなる群から選ばれる少なくとも1種以上を含有することを特徴とする請求項1～2のい

ずれか 1 項に記載されるポリエチレンテレフタレート系ポリエステル¹の溶断シール性フィルム²の製造方法。

【請求項 8】

結合反応触媒 g としてステアリン酸または酢酸のリチウム塩、ナトリウム塩、カリウム塩、マグネシウム塩、カルシウム塩、亜鉛塩、マンガン塩からなる群から選ばれる少なくとも 2 種以上を含有する複合体であることを特徴とする請求項 1～2 のいずれか 1 項に記載されるポリエチレンテレフタレート系ポリエステルの溶断シール性フィルムの製造方法。

【請求項 9】

A 成分: (1) メルトフローレート (JIS 法: 280℃、荷重 2.16 Kg) が 45～130 g/10 分のポリエチレンテレフタレート系ポリエステル a: 100 重量部、(2) 結合剤として分子内に 2 個のエポキシ基を含有する化合物 b 対分子内に 3 個以上のエポキシ基を含有する化合物 c の重量比が 95～40 対 5～60 の混合物 d: 10～50 重量部と基体 e: 100 重量部とから構成される結合剤マスターバッチ f: 1～10 重量部、(3) 結合反応触媒として有機酸の金属塩 g: 5～15 と基体 h: 100 重量部とから構成される触媒マスターバッチ i: 0.05～10 重量部から構成される混合物を、その融点以上の温度で熔融させるとともに真空下に脱気脱水しながら反応押出法で均一反応させることによってメルトフローレート 20 g/10 分以下の高共重合体ペレットとし、それをダブルバブル方式チューブラー法または二軸延伸法により延伸フィルムにすることを特徴とする請求項 1～8 のいずれか 1 項に記載されるマスターバッチ方式によるポリエチレンテレフタレート系ポリエステルの溶断シール性フィルムの製造方法。

【書類名】 明細書

【発明の名称】 ポリエチレンテレフタレート系ポリエステル製の溶断シール性フィルムの製造方法

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、ポリエチレンテレフタレート系ポリエステルの溶断シール性フィルムおよび溶断シール性熱収縮フィルムの製造方法に関する。

【背景技術】

【0002】

これまで、包装用熱融着性フィルム、溶断シール性フィルムおよび溶断シール性熱収縮フィルムの素材としてポリ塩化ビニル（塩ビ、PVC）、ポリプロピレン（PP）、ポリスチレン（PS）、ポリエチレンテレフタレート（PETまたはペット）積層体およびPETGなどが適材適所に使用されてきた。これらの素材は、成形加工性、品質、価格、環境適合性等に関して、一長一短がある。

溶断シール性熱収縮フィルムの素材として、近年ペットボトル用シュリンク・ラベルと一般用シュリンク・包装として延伸ポリスチレン（OPS）、延伸ポリプロピレン（OPP）、PETGなどが使用されている。しかしながら、最近では環境適合性に優れる素材の開発が期待されている。例えば、印刷インクは、トルエン等の油性溶剤系から水性系に移行しており、フィルム素材としては油性で水性系印刷インクになじみ難い延伸ポリスチレン（OPS）、延伸ポリプロピレン（OPP）よりも、親水性PETGが好まれる傾向になった。しかし、PETGは非結晶性であって耐熱性が約70℃と低く高価であるので、安価で環境適合性に優れるポリエチレンテレフタレート（PETまたはペット）の溶断シール性熱収縮フィルムの開発が期待されていた。

【0003】

ポリエチレンテレフタレートは、その高品質特性のために延伸ブロー法ペットボトルとして大量に使用され、またA-PETシートも透明性と剛性と環境適合性に優れるために食品包装材、食品容器、IT用資材、プリスター・バック等の日用品などの用途が急拡大している。特に、使用済みペットのボトル、フィルム、シート等は、大量の回収再利用が積極的に進められつつあり、汎用樹脂の半値という安価で大量入手が可能となった。

本発明者らは、汎用樹脂の半値で入手できる回収ペットボトル・フレークおよび回収ペットシートまたは重縮合法で安価に得られる繊維用ペットを主体成分とし、エポキシ系結合剤と結合触媒で高分子量・高熔融張力化した樹脂を押出ラミネート法で無延伸フィルムに成形することによって、熱融着性フィルムおよび基体を含む熱融着性フィルム積層体を完成出来た（特願2002-360003）。しかし、溶断シール性および溶断シール性熱収縮性フィルムについての記載は無い。いずいせよ、従来のPETフィルムでは、ヒートシール強度および溶断シール強度が実用レベルに達していない。

【発明が解決しようとする課題】

【0004】

本発明は、安価で耐熱性であるポリエチレンテレフタレート系ポリエステルの溶断シール性フィルムおよび溶断シール性熱収縮フィルムの製造方法を提供することを目的とする。

従来のPETフィルムは、重縮合法で得られる分子量の低いPET樹脂（固有粘度約0.6～0.7）を二軸延伸で配向結晶化し熱固定して製造される。また、固層重合法で高分子量化した高価なPET樹脂（固有粘度約0.7～1.2）は、線状構造体のため熔融張力が比較的小さく、フィルムの成形性も低下し、一方目的の熱融着性および溶断シール性は殆どない。また、無延伸のA-PETシートも熱融着性および溶断シール性がない。

汎用樹脂の半値で入手できる回収ペットボトル・フレークおよび回収ペットシートまたは重縮合法で安価に得られる繊維用ペットを主体成分とし、エポキシ系結合剤と結合触媒

で改質することを課題とした。

【課題を解決するための手段】

【0005】

本発明者らは、上記の課題を解決すべく鋭意研究を重ねた結果、上記の課題を改善することに成功し、本発明を完成するに至った。即ち、フィルムの主成分に安価な回収PETまたは繊維用PETを採用した。その高分子量・高熔融張力化を結合剤および触媒またはそれらのマスターバッチを使用する反応押出法を採用して高速でゲルやフィッシュアイの副生を劇的に減少させた樹脂ペレットとした。それをダブルバブル方式チューブラー法または二軸延伸法によりポリエチレンテレフタレート系ポリエステル製の溶断シール性フィルムおよび溶断シール性熱収縮フィルムを製造できることを見出した。

【0006】

本発明の基本は、PET樹脂の片末端カルボン酸と結合剤としてのエポキシ樹脂の反応でヒドロキシ・エステル結合をPET樹脂の内部に形成させることである。なお、両末端がヒドロキシ基のPET樹脂は結合をしない。分子内に2個のエポキシ基を含有する化合物(2官能:D)に分子内に3個以上のエポキシ基を含有する化合物(3官能:T、3官能以上:P)を併用することによって「長鎖分岐構造体」を導入し、T/D比を増加させて結晶化速度を増大させた。これは、3官能以上のエポキシ基を含有するエポキシ化合物の反応体(ジエー、トリエーまたはポリエーヒドロキシ・エステル結合)が「分子サイズの結晶化核剤」として、また触媒のアルカリ金属、アルカリ土類金属、その他の金属がイオン結合で配位し、同様な作用をするものと推定される。また、PET樹脂の内部にエポキシ樹脂の残基が結合されるので、本発明のPET樹脂および市販PET樹脂との組成物は、「多結晶体」となり、熱融着性および溶断シール性を発現させる。

本発明の長鎖分岐構造体PETは、従来の線状構造体PETに比べて分子鎖の「絡み合い効果」により熔融粘度を約10～100倍にも増大することが可能となるので、チューブラー法にフィルムの成形が可能となる。

また、ポリ少量のポリエステル・ゴムやPBTなどブロック共重合させることにより、「多結晶体効果」が高まり、熱融着性および溶断シール性フィルムとなる。

【0007】

すなわち、本発明は、下記の発明事項を提供するものである。

第1に、A成分：(1)メルトフローレート(JIS法：280℃、荷重2.16Kg)が45～130g/10分のポリエチレンテレフタレート系ポリエステルa：100重量部、(2)結合剤として分子内に2個のエポキシ基を含有する化合物b対分子内に3個以上のエポキシ基を含有する化合物cの重量比が95～40対5～60の混合物d：0.1～2重量部、(3)触媒として有機酸の金属塩g：0.05～1重量部から構成される混合物を、その融点以上の温度で熔融させるとともに真空下に脱気脱水しながら反応押出法で均一反応させることによってメルトフローレート20g/10分以下の高重合体ペレットとし、それをダブルバブル方式チューブラー法で延伸フィルムを成形することとを特徴とするポリエチレンテレフタレート系ポリエステルの溶断シール性フィルムの製造方法。

第2に、A成分：(1)メルトフローレート(JIS法：280℃、荷重2.16Kg)が45～130g/10分のポリエチレンテレフタレート系ポリエステルa：100重量部、(2)結合剤として分子内に2個のエポキシ基を含有する化合物b対分子内に3個以上のエポキシ基を含有する化合物cの重量比が95～40対5～60の混合物d：0.1～2重量部、(3)触媒として有機酸の金属塩g：0.05～1重量部から構成される混合物を、その融点以上の温度で熔融させるとともに真空下に脱気脱水しながら反応押出法で均一反応させることによってメルトフローレート20g/10分以下の高重合体ペレットとし、その90～100重量部とB成分：固有粘度0.60～0.80dl/gのポリエチレンテレフタレート10～90重量部なる組成物を二軸延伸法で延伸フィルムを成形することとを特徴とするポリエチレンテレフタレート系ポリエステルの溶断シール性フィルムの製造方法。

第3に、上記に記載される方法により製造される該フィルムの溶断シール強度が500

以上 $g/15mm$ 巾であることを特徴とするポリエチレンテレフタレート系ポリエステル
の溶断シールフィルムの製造方法。

第4に、上記に記載される方法により製造される該フィルムの熱収縮率が $130^{\circ}C$ で 30% 以上であることを特徴とするポリエチレンテレフタレート系ポリエステルの溶断シール性熱収縮フィルムの製造方法。

第5に、ポリエチレンテレフタレート系ポリエステル a が、固有粘度 $0.60 \sim 0.80 dl/g$ のポリエチレンテレフタレート、ポリエチレンテレフタレート系芳香族ポリエステル成形品再循環物からなる群から選ばれる少なくとも1種以上を含有することを特徴とするポリエチレンテレフタレート系ポリエステルの溶断シール性フィルムの製造方法。

第6に、結合剤として分子内に2個のエポキシ基を含有する化合物 b が、脂肪族系のエチレングリコール・ジグリシジルエーテル、ポリエチレングリコール・ジグリシジルエーテル、ヘキサメチレン・ジグリシジルエーテル、脂環式系水素化ビスフェノール A・ジグリシジルエーテルおよび芳香族系ビスフェノール A・ジグリシジルエーテルからなる群から選ばれる少なくとも1種以上を含有することを特徴とするポリエチレンテレフタレート系ポリエステルの溶断シール性フィルムの製造方法。

第7に、結合剤として分子内に3個以上のエポキシ基を含有する化合物 c が、脂肪族系のトリメチロールプロパン・トリグリシジルエーテル、グリセリン・トリグリシジルエーテル、エポキシ化大豆油、エポキシ化亜麻仁油、ヘテロ環式トリグリシジルイソシアヌレートおよび芳香族系フェノールノボラック型エポキシ樹脂、クレゾールノボラック型エポキシ樹脂からなる群から選ばれる少なくとも1種以上を含有することを特徴とするポリエチレンテレフタレート系ポリエステルの溶断シール性フィルムの製造方法。

第8に、結合反応触媒 g としてステアリン酸または酢酸のリチウム塩、ナトリウム塩、カリウム塩、マグネシウム塩、カルシウム塩、亜鉛塩、マンガン塩からなる群から選ばれる少なくとも2種以上を含有する複合体であることを特徴とするポリエチレンテレフタレート系ポリエステルの溶断シール性フィルムの製造方法。

第9に、A成分：(1) メルトフローレート (JIS法: $280^{\circ}C$ 、荷重 $2.16 Kg$) が $45 \sim 130 g/10分$ のポリエチレンテレフタレート系ポリエステル a: 100 重量部、(2) 結合剤として分子内に2個のエポキシ基を含有する化合物 b 対分子内に3個以上のエポキシ基を含有する化合物 c の重量比が $95 \sim 40$ 対 $5 \sim 60$ の混合物 d: $10 \sim 50$ 重量部と基体 e: 100 重量部とから構成される結合剤マスターバッチ f: $1 \sim 10$ 重量部、(3) 結合反応触媒として有機酸の金属塩 g: $5 \sim 15$ と基体 h: 100 重量部とから構成される触媒マスターバッチ i: $0.05 \sim 10$ 重量部から構成される混合物を、その融点以上の温度で熔融させるとともに真空下に脱気脱水しながら反応押出法で均一反応させることによってメルトフローレート $20 g/10分$ 以下の高共重合体ペレットとし、それをダブルバブル方式チューブラー法または二軸延伸法により延伸フィルムにすることを特徴とするマスターバッチ方式によるポリエチレンテレフタレート系ポリエステルの溶断シール性フィルムの製造方法。

【発明を実施するための最良の形態】

【0008】

本発明においてA成分の原料プレポリマーとしての芳香族飽和ポリエステル a は、PET系芳香族ポリエステルとして世界的に大量生産されているポリエチレンテレフタレートあるいはその共重合体が挙げられる。ポリエチレンテレフタレート (PET または ペット) が、特に好ましいが、固有粘度 (IV 値) が $0.50 dl/g$ 以上 (これは、JIS法、温度 $280^{\circ}C$ 、荷重 $2.16 kgf$ におけるメルトフローレート (MFR) が約 $210 g/10分$ 以下に相当する。) が使用できるが、 $0.60 dl/g$ 以上 (MFR が約 $130 g/10分$ 以下) であることが好ましい。固有粘度が $0.50 dl/g$ 未満であると、本発明によっても高分子量化と高溶融粘度化が困難であり、あるいはPET-ポリエステル・ブロック共重合体が必ずしも優れた成形加工性および物性を与えることができない恐れがある。固有粘度の上限は、特に制限されないが、通常 $0.90 dl/g$ (MFR が約 $25 g/10分$ 以下)、好ましくは $0.80 dl/g$ (MFR が約 $45 g/10分$ 以上)

である。

【0009】

現実には、大量に収集・回収されるPET系ポリエステルペット・ボトルのフレークまたはペレットをプレポリマーとして使用することが多い。通常は、PETボトルが有している固有粘度が比較的に高いので、回収品の固有粘度も高く、一般には0.60~0.80dl/g (MFRが130~45g/10分)、特に0.65~0.75dl/g (MFRが100~55g/10分)である。一般に、回収ペット・ボトルのフレークは、20kg入り紙袋品と600kg入りフレコン品で供給されるが、通常含有水分は3,000~6,000ppm (0.3~0.6重量%)程度である。勿論、真空圧空成形工場から大量に回収されるA-PETシートのスケルトン・フレークも、本発明の原料の飽和ポリエステルとして好適である。

【0010】

食品包装材用としては、重縮合法による繊維用PET樹脂およびフラフを使用することができる。通常は、固有粘度が0.55~0.65dl/g (MFRが200~130g/10分)であるが、0.60~0.65dl/g (MFRが130~100g/10分)が好ましい。

【0011】

本発明のB成分は、固有粘度0.60~0.80の市販PET樹脂を使用することが出来る。固有粘度0.60以下ではフィルムの成形性が悪化する。固有粘度0.80以上では、市販PET樹脂が高価となり、フィルムの成形性が低下する。A成分/B成分の比率は、90/10~10/90が使用できる。80/20~20/80が好ましく、70/30~30/70が更に好ましい。

【0012】

本発明の結合剤は、分子内に2個(b)および場合により3を越える個数(d)のエポキシ基を含有する化合物である。

通常、分子内に平均2個のエポキシ基を有する化合物bの例としては、脂肪族系のポリエチレングリコール・ジグリシジルエーテル、ポリプロピレングリコール・ジグリシジルエーテル、テトラメチレングリコール・ジグリシジルエーテル、1,6-ヘキサメチレングリコール・ジグリシジルエーテル、ネオペンチルグリコール・ジグリシジルエーテル、グリセリン・ジグリシジルエーテル、また脂環式系の水素化ビスフェノールA・ジグリシジルセリン・ジグリシジルエーテル、また脂環式系の水素化ビスフェノールA・ジグリシジルエーテル、水素化イソフタル酸ジグリシジルエステル、3,4-エポキシ・シクロヘキシルエーテル、水素化イソフタル酸ジグリシジルエステル、3,4-エポキシ・シクロヘキサン・カルボキシレート、ビス(3,4-エポキシ・シクロヘキシル)アジペートまたヘテロ環式系のジグリシジル・ヒダントイン、ジグリシジル・オキシアルキル・ヒダントイン、また芳香族系のビスフェノールA・ジグリシジルエーテル、ビスフェノールA・ジグリシジルエーテルの初期縮合物、ジフェニルメタンジグリシジルエーテル、テレフタル酸ジグリシジルエステル、イソフタル酸ジグリシジルエステル、ジグリシジル・アニリン等を挙げることができる。

【0013】

分子内に平均3個のエポキシ基を有する化合物cの例としては、脂肪族系のトリメチロールプロパン・トリグリシジルエーテル、グリセリン・トリグリシジルエーテル、またヘテロ環式系のトリグリシジルイソシアヌレート、トリグリシジルシアヌレート、トリグリシジル・ヒダントイン、また芳香族系のトリグリシジル・パラ-またはメタ-アミノフェノール等を挙げることができる。

分子内に平均2.1個以上から数個の中間的個数のエポキシ基を有する化合物cとしては、フェノール・ノボラック・エポキシ樹脂、クレゾール・ノボラック・エポキシ樹脂およびビフェニルジメチレン系エポキシ樹脂(例えば、日本化薬(株)の耐熱エポキシ樹脂NC-3000シリーズ)等を挙げることができる。その他の例としてダウケミカル社から分子内のエポキシ基が、平均して約2.2、3.6、3.8および5.5個のものが上市されており、これらを使用することができる。

【0014】

本発明の特徴のひとつは、結合剤の選定である。結合剤として分子内に2個のエポキシ基を含有する化合物(2官能:D)に分子内に3個以上のエポキシ基を含有する化合物(3官能以上:T)を併用することによって「長鎖分岐構造体」を導入し、T/D比を増加させて結晶化速度を増大させることができる。これは、3官能以上のエポキシ基を含有する化合物が「分子サイズの結晶化核剤」として作用するものと推定される。本発明の長鎖分岐構造体は、従来の線状構造体に比べて分子鎖の「絡み合い効果」により熔融粘度を約10~100倍にも増大することが可能となるので、チューホブラー法のフィルム成形が可能となる。また、エポキシ残基の導入により、多結晶効果が進められ、溶断シール性が改善される。

本発明のエポキシ基含有化合物dは、分子内に2個のエポキシ基を含有する化合物(D) b:100~0重量%および分子内に3を越える個数のエポキシ基を含有する化合物(T) c:0~100重量%の混合物である。後者(T)の増加で樹脂のスウェルと熔融粘度が、急上昇する。後者/前者の重量比率(T/D比)は、通常、5/95~70/30、好ましくは10/90~60/40、更に好ましくは12.5/87.5~50/50である。T/D比の増大で結晶化速度が速くなり、ドロダウンが少なくなる。T/D比が、5/95以下では効果が少なく、60/40以上ではPET系ポリエステル樹脂の製造が困難であり、フィルムにゲル・フィッシュアイが副生して商品にならない。また、本混合物d:10~50重量部と基体e:100重量部とで結合剤マスターバッチが構成される。本混合物dは、15~25重量部が好ましい。結合剤dが10重量部以下ではマスターバッチiの効果が少なく、かつコスト高になる。結合剤dが50重量部以上では、マスターバッチfが製造し難く、結合反応でゲルが副生し易くなるので、好ましくない。

【0015】

本発明における特徴のもうひとつは、フィルムおよびシートのゲル・フィッシュアイの副生原因となる結合剤dの局所反応を防止する為に、希釈材として基体eを利用して結合剤マスターバッチfを使用することにある。基体eとしては、固有粘度0.60~0.80dl/gのポリエチレンテレフタレート系ポリエステル、回収されたポリエチレンテレフタレート系ポリエステル成形品再循環物、エチレングリコールとシクロヘキサン・ジメタノールとテレフタル酸等の縮合体(イーストマン社等のPETG)、トルエン、ベンゼンおよびキシレンなどを使用することが出来る。成形体が透明を必要とする場合には、PET系ポリエステルとトルエン、ベンゼンおよびキシレンなどを使用することが出来る。成形体が透明を必要としない場合には、ポリエチレンアクリレート系樹脂(日本ポリオレフィン(株)ほか)などを使用することが出来る。

【0016】

結合剤マスターバッチfの配合比率は、芳香族系飽和ポリエステルa:100重量部に対して、通常は1~10重量部であるが、好ましくは分散・混合性の良好な2~5重量部前後である。比率の増加とともに、A成分およびポリエステル・ブロック共重合体のMFRを低下させ、熔融粘度を増大させることが出来る。

【0017】

本発明における更に好ましい結合反応触媒gは、カルボン酸の金属塩の複合体およびそれらのマスターバッチiである。カルボン酸の金属塩は、単独使用では本発明のポリエステルの製造目的に必ずしも適しないことが、本発明で判明している。従って、結合反応触媒gとしては、複合体が好ましい。例えば二元系触媒としてステアリン酸リチウム/ステアリン酸カルシウム=20/80~50/100、ステアリン酸ナトリウム/ステアリン酸カルシウム=20/80~50/100、ステアリン酸カリウム/ステアリン酸カルシウム=20/80~50/100、酢酸マンガン/ステアリン酸リチウム=20~50/100あるいは酢酸マンガン/ステアリン酸カルシウム=20~50/100などである。一方、例えば三元系触媒としてステアリン酸リチウム/ステアリン酸ナトリウム/ステアリン酸カルシウム=50/50/100、ステアリン酸カリウム/ステアリン酸ナトリウム/ステアリン酸カルシウム=50/50/100、ステアリン酸リチウム/酢酸ナトリウム/ステアリン酸カルシウム=50/50/100あるいはステアリン酸リチウム

／酢酸マンガ／ステアリン酸カルシウム＝50／50／100などの複合触媒 g およびそれらの基体 h とのマスタバッチ i である。

【0018】

本発明における特徴の更にもう一つは、フィルムおよびシートのゲル・フィッシュアイの副生原因となる触媒 g 周辺の局所反応を防止する為に、希釈材として基体 h を利用して触媒マスタバッチ i を使用することにある。基体 h としては、基体 e とほぼ同様に固有粘度 0.50～0.90 dl/g のポリエチレンテレフタレート系芳香族ポリエステル、回収されたポリエチレンテレフタレート系の芳香族ポリエステル成形品再循環物、エチレングリコールとシクロヘキサン・ジメタノールとテレフタル酸等の縮合体（イーストマン社のペットジー等）、ポリエチレンアクリレート系樹脂（日本ポリオレフィン・（株）ほか）およびポリアクリレート系樹脂（共重合体を含む）などを使用することが出来る。成形体が透明を必要とする場合には、PET系ポリエステルとポリアクリレート系樹脂（共重合体を含む）などを使用することが出来る。成形体が透明を必要としない場合には、ポリエチレンアクリレート系樹脂（日本ポリオレフィン・（株）ほか）などを使用することが出来る。

基体 h として上記の樹脂を使用しない場合には、触媒活性が穏やかで滑剤効果もあるステアリン酸カルシウムを使用することが出来る。ステアリン酸カルシウムの構成比率は、触媒にたいして 50 重量部以上とする。この粉末状複合触媒は、粉末飛散の作業性の課題があるが、安価であり小規模製造に適する。

【0019】

触媒マスタバッチ i の構成比率は、通常は触媒 g : 5～15 重量部と基体 h : 100 重量部とから構成されるが、好ましくは触媒 g : 7.5～12.5 重量部、更に好ましくは触媒 g 10 重量部と基体 h 100 重量部とから構成される。触媒 g が 5 重量部以下では触媒マスタバッチ i の効果が少なく、かつコスト高になる。触媒 g が 15 重量部以上では、マスタバッチ i が製造し難く、結合反応でゲルが副生し易く、かつ成形加工時に樹脂の加水分解の原因となるので、好ましくない。

触媒マスタバッチ i の使用量は、芳香族飽和ポリエステル a : 100 重量部に対して、通常は 0.25～10 重量部であるが、好ましくは分散・混合性の良好な 0.5～2 重量部前後である。

【0020】

加熱溶融する反応装置としては、単軸押出機、二軸押出機、それらの組合せの二段式押出機およびニーダー・ルーダー、あるいは PET 系ポリエステル樹脂の重縮合の製造に使用されるセルフクリーニング性の二軸反応装置等を使用することが出来る。本発明のポリエステル樹脂を製造する高温反応法は、特に押出機中で約 2～10 分間の短時間でおこなうので、二軸押出反応機の L/D は、30～50 程度であることが好ましく、特に 38～45 程度が好ましい。

本発明によれば、反応押出機の性能にもよるが、一般に短い時間、例えば、30 秒～20 分、好ましくは 1 分～10 分、特に好ましくは 1.5 分～5 分の滞留時間で、飽和ポリエステル a の分子量が急上昇し、所望のポリエステルが生成する。

【0021】

上記の反応押出装置は、一般に回収ペットボトルフレークまたは新品のポリエステル樹脂を予め 110～140℃で熱風乾燥して水分量 100～200 ppm に下げたもの、および除湿空気で乾燥して水分量を 50 ppm 以下に下げたものを使用することが好ましい。ポリエステル樹脂は、通常空気中の湿度を吸着して環境湿度に応じて 3,500～6,000 ppm (0.35～0.60 重量%) の水分を含んでおり、上記のような乾燥処理を行うことにより、本発明の目的を安定的に達成することができる。

一方、未乾燥のままで回収ペットボトルフレークまたは新品ポリエステル樹脂を原料として使用する場合には、二軸押出機の真空ラインを非水封式でない油封式または乾式とし、第 1～第 3 ペントの真空度を 1.3×10^3 Pa (100 mmHg) 以下、好ましくは 2.6×10^3 Pa (20 mmHg) 以下、更に好ましくは 0.66×10^3 Pa (5

mmHg)以下、更に一層好ましくは 0.26×10^3 Pa (2mmHg)に下げて、ポリエステル樹脂が溶融した直後および溶融混合中に水分を真空脱気して除去することによって達成することができる。

【0022】

本発明の最大の特徴は、PET系ポリエステル・フィルムの成形加工にダブルバブル方式チューブラー法または二軸延伸法を採用し、延伸結晶化により強度が強く、熱融着性、溶断シール性および溶断シール性熱収縮フィルムを実現させていることにある。スクリーおよびダイス等の成形温度を通常約260~270℃とし、延伸倍率を通常縦×横夫々約3~5倍としている。

【実施例】

【0023】

次に本発明を実施例に基づいて詳細に説明する。評価方法は以下の通りである。

(1) 固有粘度：芳香族系飽和ポリエステルについては、1, 1, 2, 2-テトラクロロエタンとフェノールの等重量の混合溶媒を使用し、キャノンフエンスケ粘度計で25℃にて測定した。

(2) MFR: JIS K7210の条件20に従い、PET系ポリエステルとPET系ポリエステル-芳香族系飽和ポリエステル・ブロック共重合体については、温度280℃、荷重2.16kgの条件で測定した。

(3) スウェル: MFR用のメルトインデクサーを用い、温度280℃、荷重2.16kgの条件で垂れ流し、サンプルが2.0cm垂れたところでカットし、下端から5.0mmのところの直径を測定し、下記の計算式により算出した。

$$\text{スウェル}(\%) = [(\text{直径の平均値} - 2.095) / 2.095] \times 100$$

(4) 分子量: PET系ポリエステルについては、GPC法により下記の条件で測定した。

(本体) 昭和電工社製SYSTEM-21、(カラム) Shodex KF-606M (2本) サンプル、リファレンス側とも、(溶剤) ヘキサフロロイソプロピルアルコール、(カラム温度) 40℃、(注入量) 20 μ l、流量: 0.6ml/分、(ポリマー濃度) 0.15重量%、(検出器) Shodex RI-74、(分子量換算スタンダード) PMMA: Shodex M-75

(5) DSCの測定: セイコー電子製DSC220を使用し、サンプル5~15mg、窒素50ml/分、昇温速度10℃/分、20~300℃で測定した。

(6) 溶断シール強度: 協和電機製のL型シール機VT450を使用した。本発明のフィルムをそのまま2枚合わせ、電磁石で加圧しタイマーで2秒間かけて自動的に溶断シールをした。溶断部を含むフィルムを15mm巾に裁断し、オリエンテックのテンシロンSTA-1150により、引張速度100mm/分にて溶断シール強度を測定した。

(7) シュリンク試験と溶断シール強度: 協和電機製のシュリンクトンネルVS500を使用した。本発明のフィルム2枚の間に食品トレーまたは食品箱を挟んでから溶断シールをした。コンベア長約1mを温度140℃、2~3秒の通過によりシュリンク試験をした。溶断部を含むフィルムを15mm巾に裁断し、オリエンテックのテンシロンSTA-1150により、引張速度100mm/分にて溶断シール強度を測定した。

(8) 機械的物性の測定: 本発明のフィルムの引張試験は、JIS K7113に従い、テンシロンを使用し、引張速度50~500mm/分で行った。

(9) 溶融粘度: スウェーデン国REOLOGICA社製Dynalyser DAR-100を使用し、2cm角×厚さ2mmの試験片を窒素雰囲気下280℃でホットプレート間のねじり振動を加えることにより測定した。

【0024】

[製造例1~5: 結合剤マスターバッチf1~f5]

製造例1: ベルストルフ製二軸押出し機、口径43mm、L/D=43、3段水封式真空引きを使用し、よのペットボトルリサイクル(株)のクリアフレーク(PETボトルの回収品、固有粘度0.73dl/g、MFR40.4g/10分)を120℃で約12時

間熱風乾燥した70重量部およびユニチカ製ペットNEH-2050 (IV0.80、密度1.35)の乾燥袋品30重量部(合計100重量部)を、設定温度260~270℃、スクリュウ回転数150rpm、第1ベント約-600mmHg、第3ベント約-670mmHg、樹脂自動供給速度35Kg/hで押出しながら、第2ベント孔より結合剤として2官能エポキシ化合物(Dと略称)であるエチレングリコール・ジグリシジルエーテル(共栄社化学(株)のエポライト40E、エポキシ当量135g/eq、淡黄色液体)15重量部を定量ポンプで注入混合した。ダイスの穴径3.5mmから流出する5本のストランドを水冷し、回転カッターで切断してペレットにした。得られたペレットの夫々の100Kgを130℃で約0.5時間、次いで80℃で約12時間熱風乾燥して防湿袋(紙/アルミ/ポリエチレン3層)に保管した(結合剤マスターバッチf1:2官能/3官能・比率T/D=0/100)。

【0025】

製造例2:同様にして、エチレングリコール・ジグリシジルエーテル75重量部に、3官能のトリメチロールプロパン・トリグリシジルエーテル(Tと略称、共栄社化学(株)のエポライト100MF、エポキシ当量150g/eq、淡黄色液体)25重量部の混合物15重量部を定量ポンプで注入した。ダイスの穴径3.5mmから流出する5本のストランドを水冷し、回転カッターで切断してペレットにした。得られたペレットの夫々の100Kgを130℃で約0.5時間、次いで80℃で約12時間熱風乾燥して防湿袋(紙/アルミ/ポリエチレン3層)に保管した(結合剤マスターバッチf2:T/D=25/75)。

【0026】

製造例3:同様にして、エチレングリコール・ジグリシジルエーテル50重量部に、3官能のトリメチロールプロパン・トリグリシジルエーテル50重量部の混合物15重量部を定量ポンプで注入したダイスの穴径3.5mmから流出する5本のストランドを水冷し、回転カッターで切断してペレットにした得られたペレットの夫々の100Kgを130℃で約0.5時間、次いで80℃で約12時間熱風乾燥して防湿袋(紙/アルミ/ポリエチレン3層)に保管した(結合剤マスターバッチf3:T/D=50/50)。

【0027】

製造例4:同様にして、ベルストルフ製二軸押出し機を使用し、よのペットボトルリサイクル(株)のクリアフレークを熱風乾燥した80重量部および韓国エスケケミカル(株)のPETGスカイグリーンS2008の70℃乾燥品20重量部(合計100重量部)を、設定温度260~270℃、スクリュウ回転数150rpm、第1ベント約-600mmHg、第3ベント約-670mmHg、樹脂自動供給速度35Kg/hで押出しながら、2官能の1,6-ヘキサンジオール・ジグリシジルエーテル(Dと略称、旭電化工業(株)のアデカグリシロールED-503、エポキシ当量165g/eq、無色液体)87.5重量部に、3官能のグリセリン・トリグリシジルエーテル(Tと略称、旭電化工業(株)のアデカグリシロールED-507、エポキシ当量145g/eq、無色液体)12.5重量部の混合物15重量部を定量ポンプで注入した。ダイスの穴径3.5mmから流出する5本のストランドを水冷し、回転カッターで切断してペレットにした。得られたペレットの夫々の100Kgを130℃で約0.5時間、次いで80℃で約12時間熱風乾燥して防湿袋(#アルミ/ポリエチレン3層)に保管した(結合剤マスターバッチf4:T/D=12.5/87.5)。

【0028】

製造例5:製造例4と同様にして、4官能のエポキシ化大豆油(Pと略称、旭電化工業(株)のアデカサイザーO-130P、エポキシ当量232g/eq、黄色粘稠液体)7.5重量部を定量ポンプで注入した。ダイスの穴径3.5mmから流出する5本のストランドを水冷し、回転カッターで切断してペレットにした。得られたペレットの夫々の100Kgを130℃で約0.5時間、次いで80℃で約12時間熱風乾燥して防湿袋(紙/アルミ/ポリエチレン3層)に保管した(結合剤マスターバッチf5:P/D=100/0)。

【0029】

[製造例 6～8: 触媒マスターバッチ i 1～i 3]

製造例 6: 粉末状触媒のステアリン酸リチウム 25 重量部とステアリン酸ナトリウム 25 重量部に滑剤およびマスターバッチの基材としてのステアリン酸カルシウム 50 重量部を加えた。これらの粉末状複合触媒をタンブラーで均一になるまで混合した (粉末状複合触媒マスターバッチ i 1: $Li/Na/Ca=25/25/50$)。

製造例 7: 粉末状触媒のステアリン酸カリウム 50 重量部とステアリン酸ナトリウムに滑剤およびマスターバッチの基材としてのステアリン酸カルシウム 50 重量部を加えた。これらの粉末状複合触媒をタンブラーで均一になるまで混合した (粉末状複合触媒マスターバッチ i 2: $K/Ca=50/50$)。

製造例 8: ベルストルフ製二軸押出し機、口径 43 mm、 $L/D=43$ 、3 段水封式真空引きを使用し、よのペットボトルリサイクル (株) のクリアフレーク (PET ボトルの回収品、固有粘度 $0.725 dl/g$ 、 $MFR 56 g/10 分$) の乾燥品 50 重量部とイーストマン社 PETG 6763 (IV 0.73 、密度 1.27) の乾燥品 50 重量部 (合計 A: 100 重量部) とステアリン酸リチウム 2.5 重量部とステアリン酸ナトリウム 2.5 重量部とステアリン酸カルシウム 5.0 重量部との粉末状複合触媒 (合計 B: 10 重量部) を粉末のサイドフィード方式で熔融混合した。設定温度 $260^{\circ}C$ 、スクリュール回転数 $150 rpm$ 、第 1 ベント約 $-630 mmHg$ 、第 3 ベント約 $-730 mmHg$ 、自動供給速度 $30 Kg/h$ で押出しながら、ダイスの穴径 3.0 mm から流出する 5 本のストランドを水冷し、回転カッターで切断してペレットにした。得られたペレット約 10 Kg を $140^{\circ}C$ で約 1 時間、次いで $120^{\circ}C$ で約 12 時間熱風乾燥して防湿袋に保管した (ペレット状複合触媒マスターバッチ i 3: 触媒 10 ($Li/Na/Ca=25/25/50$) / 基材 100 重量部)。

【0030】

[製造例 9: 二軸押出機による高分子量・高熔融張力 PET 樹脂 A 1 の製造]

よのペットボトルリサイクル (株) のクリアフレーク (PET ボトルの回収品、PET 99.9%、固有粘度 $0.72 dl/g$ 、 $MFR 57 g/10 分$ 、スウルー 10%、分子量 $Mn 11,500$ 、 $Mw 27,800$ 、 $Mw/Mn=2.4$) の未乾燥品 100 重量部、2 官能 (D) のエチレングリコール・ジグリシジルエーテルのマスターバッチ f 1 (製造例 1; T/D 比 $=0/100$): 4 重量部 (有効量 0.52 重量部) と 3 官能 (T) のトリメチロールプロパン・トリグリシジルエーテをふくむマスターバッチ F 3 (製造例 3; T/D 比 $=50/50$): 4 重量部 (有効量 0.52 重量部)、粉末状複合触媒マスターバッチ i 1 (製造例 6: $Li/Na/Ca=25/25/50$) 0.15 重量部をタンブラーミキサーで 5 分間混合した。(株) 池貝の二軸押出機 PCM-70、口径 70 mm、 $L/D=37$ 、3 ベント方式の油封式真空ラインを使用し、設定温度 $280^{\circ}C$ 、スクリュール回転数 $100 rpm$ 、第 1 ベント約 $0.096 Mpa$ 、第 2 と第 3 ベント約 0.098 、自動供給速度 $50 Kg/h$ で押出しながら脱水・脱気・混合により反応させ、10 本ストランドを水中に押出し、回転カッターで切断してペレットにした。得られたペレットを $140^{\circ}C$ で約 3.5 時間熱風乾燥して防湿袋に保管した。回収ペットボトルを原料とする本発明の高重合・高熔融張力 PET ペレット A 1 は、 MFR が平均 $2.6 g/10 分$ (IV 値 0.99) であり、収量が約 $300 Kg$ であった。

【0031】

[製造例 10: タンデム式反応押出機による高分子量・高熔融張力樹脂 A 2 の製造]

よのペットボトルリサイクル (株) のクリアフレーク (PET ボトルの回収品、固有粘度 $0.74 dl/g$ 、 $MFR 40 g/10 分$) の未乾燥品 100 重量部、2 官能 (D) のエチレングリコール・ジグリシジルエーテルと 3 官能 (T) のトリメチロールプロパン・トリグリシジルエーテをふくむマスターバッチ F 2 (製造例 2; T/D 比 $=25/75$): 4.5 重量部 (有効量 0.59 重量部)、粉末状複合触媒マスターバッチ i 1 (製造例 6: $Li/Na/Ca=25/25/50$) 0.20 重量部をスーパーミキサーで 2 分間混合した。

タンデム方式の第1段として(株)日本製鋼所製の二軸押出機TEX-30、口径30mm、 $L/D=32$ 、2ベント方式の油封式真空ラインを使用し、設定温度 $270\sim 280^{\circ}\text{C}$ 、スクリュウ回転数 40rpm 、第1ベント約 0.096Mpa 、第2ベント約 0.098 、自動供給速度 40Kg/h で押出しながら脱水・脱気・混合により反応を開始させ、第2段として日立造船(株)の単軸押出機、口径90mm、スクリュウ回転数 40rpm で高重合体化させ、巾 $500\times 1\text{mm}$ のTダイからのシートを空冷し、回転カッターで切断して角状ペレットにした得られたペレットを 140°C で約3.5時間熱風乾燥して防湿袋に保管した。回収ペットボトルを原料とする本発明の高重合ペットA2は、MFRが平均 $5.4\text{g}/10\text{分}$ (IV値 0.96)であり、収量が約 80Kg であった。

【0032】

[製造例11: タンデム式反応押出機による高分子量・高熔融張力・柔軟性PET樹脂A3の製造]

製造例10とほぼ同様に、よのペットボトルリサイクル(株)のクリアフレーク未乾燥品100重量部、2官能(D)の1,6-ヘキサンジオール・ジグリシジルエーテルと3官能(T)のグリセリン・トリグリシジルエーテをふくむマスターバッチF4(製造例4; T/D 比 $=12.5/87.5$):3.0重量部(有効量 0.39 重量部)と4官能(P)のエポキシ化大豆油7.5重量部を含む結合剤マスターバッチf5(製造例5; $P/D=100/0$):4.3重量部(有効量 0.30 重量部)、粉末状複合触媒マスターバッチi1(製造例6; $Li/Na/Ca=25/25/50$)0.20重量部をスーパーミキサーで2分間混合した。

タンデム方式押出機により結合反応を完結させて、巾 $500\times 1\text{mm}$ のTダイからのシートを空冷し、回転カッターで切断して角状ペレットにした。得られたペレットを 140°C で約3.5時間熱風乾燥して防湿袋に保管した。回収ペットボトルを原料とする本発明の高重合ペットA3は、MFRが平均 $8.5\text{g}/10\text{分}$ (IV値 0.88)であり、収量が約 80Kg であった。

【0033】

[製造例12: タンデム式反応押出機による高分子量・高熔融張力・柔軟性PET-ポリエステルゴム・ブロック共重合樹脂B1の製造]

台湾TUNTEX社の重縮合法PETペレット(繊維グレードの新品、固有粘度 0.61dl/g 、MFR $85\text{g}/10\text{分}$)の未乾燥品100重量部、帝人化成(株)のポリエステル・ゴム:ヌーベランTRE-6(ポリエステル型、 230°C のMFR $38\text{g}/10\text{分}$)10重量部、2官能(D)の1,6-ヘキサンジオール・ジグリシジルエーテルと3官能(T)のグリセリン・トリグリシジルエーテをふくむマスターバッチF4(製造例4; T/D 比 $=12.5/87.5$):3.5重量部(有効量 0.46 重量部)と4官能(P)のエポキシ化大豆油7.5重量部を含む結合剤マスターバッチf5(製造例5; $P/D=100/0$):4.3重量部(有効量 0.30 重量部)、低温活性型の粉末状複合触媒マスターバッチi2(製造例7; $K/Ca=50/50$)0.20重量部をスーパーミキサーで2分間混合した。

製造例11とほぼ同様に、タンデム方式押出機により 260°C の低温で結合反応を完結させて、巾 $500\times 1\text{mm}$ のTダイからのシートを空冷し、回転カッターで切断して角状ペレットにした。得られたペレットを 130°C で約5時間熱風乾燥して防湿袋に保管した。回収ペットボトルを原料とする本発明の高重合PETペレットは、MFRが平均 $5.5\text{g}/10\text{分}$ であり、収量が約 80Kg であった。DSCによれば、ガラス転移温度 71.4°C 、結晶化温度 116°C 、同熱量 -33.4J/g 、融点 250°C 、融解熱量 58.0J/g 、結晶化度 17.6% であった。

【実施例1】

【0034】

[溶断シール性フィルムF1~F3の二軸延伸法での製造と物性評価]

本発明の高分子量・高熔融張力PETペレットA1(MFR $2.6\text{g}/10\text{分}$ 、IV値 0.99 、製造例9)の乾燥ペレット40、20、10および0重量部に、乾燥した市販

PETペレット (MFR 120 g/10分、IV値 0.60) 60、80、90および100重量部を夫々スーパーミキサーで1分間混合した。口径40mmの単軸押出機で夫々の混合物を、270℃で300mm巾押出ダイスより押出して冷却ロールでシート化し、90℃で縦横3.5×3.5倍に2軸延伸して後に、220℃で熱固定して厚み15μmの2軸延伸フィルム (上記の比率で略号: 実施例F1、F2、F3および比較例H1) を製造した

溶断シール強度、溶断シール部衝撃強度およびDSCによる熱分析の結果を表1に示した。溶断シールは、温度270℃で実施して、測定値は5点の平均値である。本発明によるフィルムF1、F2、F3の溶断シール強度は、本発明のPET樹脂A1を含まない比較例H1およびH2 (市販の二軸延伸フィルム) より改善された。特に、溶断シール部衝撃強度は、市販の延伸ポリプロピレン・フィルム (約1.5 Kg・cm) にくらべて大きいことが特徴である。

DSCによれば、本発明のフィルムF1～F3は、本発明のPET樹脂A1を含まない比較例H1に比べて、融点が3℃低くなり結晶化度が約3%低くなっているが、これが「多結晶化効果」による溶断シール強度および溶断シール部衝撃強度の向上原因である。

【比較例1～2】

【0035】

比較例1は、本発明のPET樹脂A1を含まないが同一条件で製造した場合のフィルムの例 (H1) である。比較例2は、市販の二軸延伸フィルムの例 (H2) である。

【0036】

【表1】

溶断シール試験およびDSCの測定結果

実施例	フィルム(略号) A1/PET (IV0.60) (重量%)	厚み (μm)	溶断シール 強度 (Kg/15mm)	溶断シール 部衝撃強度 (Kg・cm)	融解 温度 熱量 (℃) (J/g)	結晶化度 (%)
例1	40/60 (F1)	15	0.51	2.3	251 49.9	35.7
例2	20/80 (F2)	15	0.55	2.8	253 52.1	37.1
例3	10/90 (F3)	15	0.54	3.1	254 52.1	37.1
比較1	0/100 (H1)	15	0.45	1.5	254 55.3	39.3
比較2	市販二軸 (H2)	12	0.46	1.3	255 50.5	36.1

DSC: ガラス転移温度および結晶化温度は出現無し。

【実施例4】

【0037】

[溶断シール性熱収縮フィルムF4～F5の二軸延伸法での製造とシュリンク包装の評価]

本発明の高分子量・高熔融張力PETペレットA2 (MFR 5.4 g/10分、IV値 0.96、製造例10) の乾燥ペレット50および10重量部に、乾燥した市販のシート用PET樹脂 (MFR 80 g/10分、IV値 0.72) 50および90重量部を夫々スーパーミキサーで1分間混合した。口径40mmの単軸押出機で夫々の混合物を、270℃で30mm巾押出ダイスより押出して冷却ロールでシート化し、85～90℃で縦横3.5×3.5倍に2軸延伸し、熱固定しないで厚み12μmの2軸延伸フィルム (上記の比率での略号: 実施例F4、F5および比較例H3) を製造した。

【0038】

シュリンク試験と溶断シール強度の測定は、協和電機製のシュリンクトンネルVS50

0を使用した。本発明のフィルム2枚の間に食品箱（縦14.5×横8×巾3.3cm）または食品用丸型カップ（上蓋14.5×底8×巾4cm）を挟んでから、協和電機製の溶断シール機VT450で自動溶断シールをした。コンベア長約1mを温度140℃、2～3秒の通過により熱収縮シュリンクをさせた溶断シール部を含むフィルムを15mm巾に裁断し、オリエンテックのテンシロンSTA-1150により、引張速度100mm/分にて溶断シール強度を測定した。

溶断シール強度の測定結果を表2に示した。溶断シールは、温度約270℃で実施し、測定値は5点の平均値である。本発明によるフィルムF4およびF5の溶断シール強度は、本発明のPET樹脂A2を含まない比較例H3およびH2（市販の二軸延伸フィルム）より1.4～1.8倍に改善された。

なお、本発明の二軸延伸フィルムF4について一方向の熱収縮率は、80℃・10分で11%、130℃・10分で40%であった。一方、市販の二軸延伸フィルム（H2）は、熱収縮性は無い。

DSCによれば、本発明のフィルムF4は、熱固定されてないがガラス転移温度なし、結晶化温度114℃、同熱量-3.3J/g、融点256℃、融解熱量50J/g、結晶化33.4%であった。

本発明のフィルムF4、F5は、PET樹脂A2を含むので、「多結晶化効果」によって比較例H3、H2に比べて溶断シール強度が向上している。

【比較例3】

【0039】

比較例3は、本発明のPET樹脂A2を含まないが同一条件で製造した場合のフィルムの例（H3）である。表2の比較例2は、市販の二軸延伸フィルムの例（H2）であるが、熱固定されているので熱収縮はしない参考例である。

【0040】

【表2】

溶断シール試験の測定結果

実施例	フィルム(略号) A2/PET(IV0.72) (重量%)	厚み (μ m)	熱収縮後の 溶断シール強度 (Kg/15mm)	平均値 5点 (Kg/15mm) (比)
例4	50/50(F4)	12	1.23 1.04 1.02 0.45 0.46	0.840 (1.8)
例5	10/90(F5)	12	0.75 0.47 0.74 0.46 0.65	0.614 (1.4)
比較3	0/100(H3)	12	0.51 0.56 0.23 0.21 0.71	0.444 (1.0)
比較2	市販二軸(H2)	12	(0.54 0.64 0.28 0.50 0.34)	(0.460) (1.0)

【実施例6】

【0041】

[溶断シール性フィルムF6のチューブラー法による製造と物性評価]

本発明の高分子量・高熔融張力PETペレットA3（MFR8.5g/10分、IV値0.88、製造例11）の乾燥ペレット100重量部に、ステアリン酸カルシウム0.1重量部を加えてスーパーミキサーで2分間混合した。フィルムF6の成形は、ダブル・バブル方式チューブラー法にて実施した。第1段の口径40mmの単軸押出機で上記の混合物を、スクリュウ温度270℃、樹脂供給5Kg/hにて口径50mmのダイスより下方に押出して水冷却でチューブ化し、次いで上方に搬送してから、第2段の下向きチューブラー法により縦横に数倍の延伸をかけて、厚み約20 μ mのチューブラー法延伸フィルム（F6）を製造した。

本発明のペット・フィルムF6の180度折り曲げによる溶断シール強度は1.1Kg

／15mm巾、溶断シール部衝撃強度は3.1Kg・cmであり、2週間後もほぼ同一であったので、実用上充分であった。

【0042】

[溶断シール性フィルムF7の二軸延伸法での製造と評価]

本発明の高分子量・高熔融張力・ブロック共重合PETペレットB1(MFR5.5g／10分、ポリエステル・ゴム10重量部、製造例12)の乾燥ペレット50重量部に、乾燥した市販のシート用PET樹脂(MFR80g／10分、IV値0.72)50重量部をスーパーミキサーで2分間混合した。口径40mmの単軸押出機で混合物を、270℃で300mm巾押出ダイスより押出して冷却ロールでシート化し、85～90℃で縦横3.5×3.5倍に2軸延伸し、熱固定しないで厚み15μmの2軸延伸フィルム(略号:F7)を製造した。

本発明のペット・フィルムF6の180度折り曲げによる溶断シール強度は1.0Kg／15mm巾、溶断シール部衝撃強度は3.2Kg・cmであり、2週間後もほぼ同一であった。ポリエステル・ゴムのブロック共重合により、フィルムF6は柔軟化し、またゴムの「多結晶化効果」によって溶断シール強度が向上した。

【発明の効果】

【0043】

本発明の溶断シールと熱収縮が可能なポリエチレンテレフタレート系ポリエステル・フィルムは、従来のPETふいるむの物性上の最大弱点が改良されている。書籍、ボトル、食品容器の包装、一般包装、産業資材包装などの溶断シール性熱収縮フィルムとして日用品、土木建築、電子電機、自動車車両部材梱包・包装等の分野に有用である。また、大量に発生する回収PETボトルをプレポリマーとして大量かつ有効に利用できるのも、社会的に極めて有益である。更に、使用後に焼却処理したとしてもポリエチレンやポリプロピレンと比較して燃焼発熱量が低くて焼却炉を損傷することが少なく、有毒ガスの発生もない。

【書類名】要約書

【要約】

【課題】融点が250℃と高いポリエチレンテレフタレート（PET）ポリエステルを溶断シール性フィルムおよび溶断シール性熱収縮フィルムを製造することを目的とした。中分子量のPETを主原料とし、混合結合剤と触媒で長鎖分岐構造体と多結晶体に改質し、ダブルバブル方式チューブラー法または二軸延伸法で延伸フィルムに成形し、食品包装、一般包装等として日用品、土木建築材、電子電気部材、自動車部材等の包装分野で有用である耐熱性・溶断シール性熱収縮フィルムの製造法を提供すること。

【解決手段】

(a) PET系ポリエステル100重量部、(b) カルボン酸基を含有するポリエステル0～100重量部、(b) 結合剤として3以上官能性エポキシ化合物／2官能性エポキシ化合物5～40／95～60重量比の混合物0.1～2重量部、(c) 結合触媒として有機酸金属塩複合体0.05～1重量部から構成される混合物を、反応押出法により長鎖分岐構造体と多結晶体に改質し、その単独または低分子量PETとの組成物から延伸フィルムに成形をする。

【選択図】なし。

認定・付加情報

特許出願の番号	特願 2003-368117
受付番号	20301800163
書類名	特許願
担当官	鎌田 柁規 8045
作成日	平成 15 年 12 月 15 日

< 認定情報・付加情報 >

【特許出願人】	申請人
【識別番号】	594146180
【住所又は居所】	大阪市天王寺区空堀町 2 番 8 号
【氏名又は名称】	中本パックス株式会社

特願 2 0 0 3 - 3 6 8 1 1 7

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[5 9 4 1 4 6 1 8 0]

1. 変更年月日

1 9 9 4 年 8 月 3 0 日

[変更理由]

新規登録

住 所

大阪市天王寺区空堀町 2 番 8 号

氏 名

中本パックス株式会社